

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-203410

(43)Date of publication of application : 16.08.1989

(51)Int.Cl. C08F210/02
C08F 4/642

(21)Application number : 63-319655 (71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 20.12.1988 (72)Inventor : LUEKER HARTMUT

(30)Priority

Priority number : 87 3743322 Priority date : 21.12.1987 Priority country : DE

(54) POLYETHYLENE WAX AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To economically obtain a polymer having high hardness and high crystallinity because of an exceedingly narrow molecular weight distribution with high yield by executing the polymerization of an ethylene in a state in which a small amt. of hydrogen is introduced therein in the presence of a catalyst comprising a specified metallocene/aluminoxane.

CONSTITUTION: Ethylene or ethylene and a 1-olefin of the formula $RCH=CH_2$ (R is a 1-12C chain alkyl)

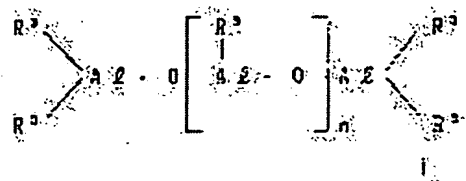
are (co) polymerized at 20 to 100° C under 0.5 to 64 bar under the conditions in which a catalyst

composed of (A) a metallocene composed of a (substituted) cyclopentadienyl complex salt of Ti, Zr or Hf as transition metal component and (B) an aluminoxane of formula I or II [R_3 is a 1-6C alkyl; (n) is 2 to 40] as an initiator, and furthermore, hydrogen

is introduced into the reaction system by 1 to 20 vol.% based on the ethylene to obtain the objective

polymer in which the molecular weight is regulated to

2000 to 10000, the molecular weight distribution M_w/M_n is regulated to 2 to 10, the viscosity number is regulated to 20 to 60 cm³/g, the melting range is regulated to 129 to 130° C by a homopolymer and 120 to 126° C by a copolymer, the density is regulated to 0.93 to 0.97 g/cm³, and the bulk density is regulated to 200 to 400 g/dm³.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-203410

⑮ Int. Cl.

C 08 F 210/02
4/642

識別記号

MFG

庁内整理番号

8319-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ポリエチレンワックスおよびその製造方法

⑰ 特 願 昭63-319655

⑱ 出 願 昭63(1988)12月20日

優先権主張 ⑲ 1987年12月21日 ⑳ 西ドイツ(DE) ㉑ P3743322.9

⑳ 発 明 者 ハルトムート・リュケ ドイツ連邦共和国、ホーフハイム・アム・タウヌス、ケーニツヒシュタイネル・ストラッセ、13
㉒ 出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン(番地ゲゼルシャフト なし)
㉓ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

明細書

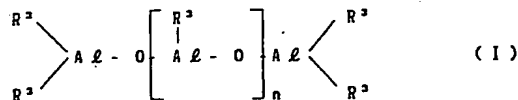
1. 発明の名称 ポリエチレンワックスおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

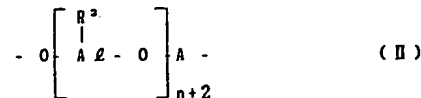
1) エチレンから誘導される単位より成るかまたは該単位を含有し、約2,000 ~ 約10,000の分子量、約 2~10の分子量分布 M_w/M_n 、20~60 cm³/g の粘度数、ホモポリマーについては約 129 ~ 131 °C のそしてコポリマーについては約 120 ~ 126 °C の溶融範囲、0.93~0.97 g/cm³ の密度および 200~400 g/dm³ の嵩密度を有するポリエチレンワックス。

2) エチレンをまたはエチレンと式 $RCH=CH_2$ (式中、R は炭素原子数 1~12の直鎖状または分枝状アルキル基を意味する。) で表される1-オレフィンとを20~100 °C の温度、0.5 ~ 64 bar の圧力にて、遷移金属成分としてのメタロセンおよび開始剤としてのアルミノキサンより成る触媒の存在下に溶液-、懸濁- または気相重合または- 共重合することによって請求項 1 に記載

のポリエチレンワックスを製造するに当たって、重合を、遷移金属成分がチタン、ジルコニウムまたはハフニウムの無置換- または置換シクロペンタジエニル錯塩である触媒の存在下に実施し、アルミノキサンの式 (I)



の線状の化合物または式 (II)



[但し、式 (I) および (II) 中、R³ は炭素原子数 1~6 のアルキル基を意味しそして n は 2 ~ 40 の整数を意味する。]

で表される環状の化合物であり、水をエチレンを基準として 1~20 容量% の量で添加することを特徴とする、上記ポリエチレンワックスの製造方法。

3) 遷移金属成分がビス (シクロペンタジエニル)

ル)-ジルコニウムジメチルまたはビス-(シクロペンタジエニル)-ジルコニウムジクロライドである請求項2に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は、非常に狭い分子量分布、非常に狭い溶融範囲および高い嵩密度を持つポリエチレンワックス並びにその製造方法に関する。

[従来技術および発明の解決しようとする課題]

ポリエチレンワックスは沢山の用途分野にとって重要である。特に高結晶質ワックスは益々興味を持たれており、耐摩耗性の印刷インキ、塗料の艶消しおよび清浄剤の為に乳化性ワックスの製造に添加剤として益々興味を持たれている。

高収率で実施されるポリエチレンワックスの製造方法は公知である(ヨーロッパ特許出願公開第21,700号公報参照)。しかし、所望の低い分子量を達成する為に、過度に多量の水素を必要とする。更に、用いるエチレンの一部がエタ

ンに転化されるので、モノマーを損失する。

更に、アルミノキサンと $\text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および cp_2ZrCl_2 より成る触媒を用いてオリゴマーを製造する方法も開示されている。しかしこの場合には高い嵩密度の結晶質ワックスが得られずエチレンおよび4-メチレンペンテンを含有するオリゴマーが得られる(JP62/129,303 参照)。

加えて、ポリエチレンワックスを製造為のこの公知の触媒は、モノマーがランダムに組入れられておらず、専ら高分子量または低分子量成分中に組入れられているという欠点を有している。

従って本発明の課題は、高結晶質ポリエチレンワックスを高収率且つ経済的にもたらす方法を見出すことを課題としている。

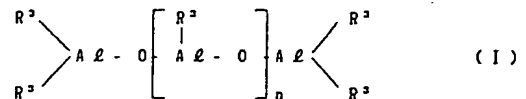
[発明の構成]

本発明者はこの課題が、エチレンをメタロセン/アルミノキサン-触媒によって少量の水素の存在下に重合する場合に解決し得ることを見出した。

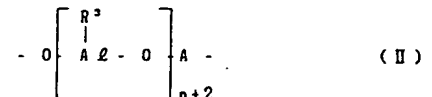
従って本発明は、エチレンから誘導される単位より成るかまたは該単位を含有し、約2,000~約10,000の分子量、約2~10の分子量分布 M_w/M_n 、20~60 cm^3/g の粘度数、ホモポリマーについては約129~131℃のそしてコポリマーについては約120~126℃の溶融範囲、0.930~0.970 g/cm^3 の密度および200~400 g/dm^3 の嵩密度を有するポリエチレンワックスに関する。

更に本発明は、エチレンをまたはエチレンと式 $\text{RCH}=\text{CH}_2$ (式中、Rは炭素原子数1~12の直鎖状または分枝状アルキル基を意味する。)で表される1-オレフィンとを20~100℃の温度、0.5~64 barの圧力にて、遷移金属成分としてのメタロセンおよび開始剤としてのアルミノキサンより成る触媒の存在下に溶液-、懸濁-または気相重合または-共重合することによって請求項1に記載のポリエチレンワックスを製造するに当たって、重合を、遷移金属成分がチタン、ジルコニウムまたはハフニウムの無置換-または置換シクロペンタジエニル錯塩である触

媒の存在下に実施し、アルミノキサンが式(I)



の線状の化合物または式(II)



[但し、式(I)および(II)中、 R^3 は炭素原子数1~6のアルキル基を意味し

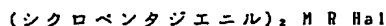
そしてnは2~40の整数を意味する。]

で表される環状の化合物であり、水素をエチレンを基準として0.1~10容量%の量で添加することを特徴とする、上記ポリエチレンワックスの製造方法に関する。

本発明のポリエチレンワックスは、エチレンをまたはエチレンと1-オレフィンを、遷移金属成分としてのメタロセンと活性剤としてのアルミノキサンとより成る触媒の存在下に重合または共重合することによって製造される。

メタロセンはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムの無置換-または置換シクロペンタジエニル錯塩である。

適するメタロセンは式

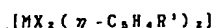


[式中、R はシクロペンタジエニル基、炭素原子数 1~6 のアルキル基またはハロゲン原子、殊に塩素原子を意味し、

M はチタン、ジルコニウムまたはハフニウム、殊にジルコニウムでありそして

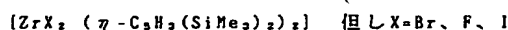
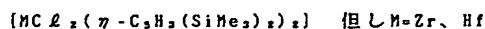
Hal はハロゲン原子、殊に塩素原子である。]

別の適するメタロセン化合物は、式



で表される錯塩である：

R ¹	X	M	R ¹	X	M
H	F	Zr	H	Br	Zr
H	F	Hf	H	Br	Hf
H	Cl	Zr	H	I	Zr
H	Cl	Hf	H	I	Hf



錯塩 $[\text{MC}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_2)(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^1)]$ ：

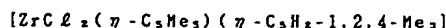
R ¹	M	R ¹	M
i-C ₃ H ₇	Zr	SiMe ₂ CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂	Zr
i-C ₃ H ₇	Hf	SiMeCH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂ · Fe(CO) ₄	Zr
CH ₂ C ₆ H ₅	Zr	C(CH ₂)C ₆ H ₅	Zr
CHMeC ₆ H ₅	Zr	C(CH ₂)C ₆ H ₅	Hf
CMe ₂ C ₆ H ₅	Zr		
CMe ₂ C ₆ H ₅	Hf		
t-C ₄ H ₉	Zr		

錯塩 $[\text{MXR}^2(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}^1)_2]$ ：

R ¹	X	R ²	M
H	Br	OH	Zr
H	H	OH	Zr
H	Cl	OC ₂ H ₅	Zr
H	Cl	O-i-C ₃ H ₇	Zr
H	Cl	O-メンチル(-)	Zr
H	Br	O-C ₂ H ₅	Zr

R ¹	X	M	R ¹	X	M
i-C ₃ H ₇	Cl	Zr	SiMe ₂ *	Cl	Zr
i-C ₃ H ₇	Cl	Hf	SiMe ₂	Br	Zr
i-C ₄ H ₉	Cl	Zr	SiMe ₂	Cl	Hf
i-C ₄ H ₉	Cl	Hf	SiMe ₂	Br	Hf
GeMe ₃	Cl	Zr	i-C ₃ H ₇	I	Hf
GeMe ₃	Cl	Hf	t-C ₄ H ₉	I	Hf
SiMe ₂ CH ₂ -P(C ₆ H ₅) ₂	Cl	Zr	C(CH ₂)C ₆ H ₅	Cl	Hf
メンチル	Cl	Zr	C(CH ₂)C ₆ H ₅	Cl	Hf
ネオメンチル	Cl	Zr	(CH ₂) ₂ P-(C ₆ H ₅) ₂	Cl	Zr
i-C ₃ H ₇	Br	Hf			
i-C ₄ H ₉	Br	Hf			

* Me = CH₃



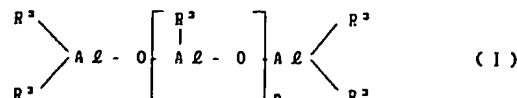
錯塩 $[\text{MC}_2(\eta\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R}^1)_2]$ ：

R ¹	M	R ¹	Me
CH ₃	Zr	n-C ₃ H ₇	Zr
C ₂ H ₅	Zr	n-C ₄ H ₉	Zr

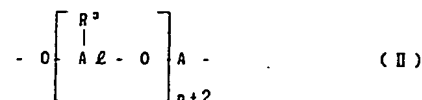
R ¹	X	R ²	M
H	Cl	SiMe ₃	Zr
H	Cl	Si(C ₆ H ₅) ₃	Zr
H	Cl	Si(C ₆ H ₅) ₃	Hf
H	SiMe ₃	SiMe ₃	Zr

特に、ビス(シクロペンタジエニル)-ジルコニウムジメチルおよびビス(シクロペンタジエニル)-ジルコニウムジクロライドを用いるのが有利である。

本発明で用いる触媒の第二成分は、式 (I)



の線状のアルミノキサンまたは式 (II)



で表される環状アルミノキサンである。

式 (I) および (II) 中、R³ は炭素原子数 1~6 のアルキル基、殊にメチル、エチルまたは

イソブチル基、特にメチル基を意味しそしてnは4~20、特に10~20の整数を意味する。

このアルミノキサンは種々の方法で製造できる。

かゝる方法の一つの場合、微細粉末の硫酸銅水和物をトルエン中に懸濁させ、ガラス製フラスコ中で不活性ガス雰囲気において約-20℃で、各4つのAl原子当たり約1モルの $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を使用する程の量のアルミニウム-トリアルキルと混合する。アルカンを放出しながらゆっくり加水分解した後に、この反応混合物を24~48時間室温で放置する。その際場合によっては冷却して温度が30℃を超えて上昇しないようにしなければならない。次いでトルエンに溶解したアルミノキサンから硫酸銅を濾去し、トルエンを減圧下に留去する。この製法の場合には低分子量のアルミノキサンをアルミニウム-トリアルキルの放出下に縮合してより高分子量のオリゴマーとなるものと考えられる。

更に、-10~100℃の温度で不活性の脂肪族

または芳香族溶剤、好ましくはヘプタンまたはトルエンに溶解したアルミニウム-トリアルキル、好ましくはアルミニウム-トリメチルを結晶水含有アルミニウム塩、殊に硫酸アルミニウムと反応させる場合にも、アルミノキサンが得られる。この場合溶剤と用いるアルミニウム-アルキルとの容量比は1:1~50:1、殊に5:1であり、反応時間はアルカンの放出によって制御でき、1~200時間、殊に10~40時間である。

結晶水含有アルミニウム塩の内、結晶水を多量に含有するものを用いるのが特に有利である。なかでも硫酸アルミニウム水和物、特に1モルの $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 当たり16あるいは18モルの結晶水(H_2O)を持つ $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ が有利である。

メチルアルミノキサンの製造例を以下に記す:

37.1gの $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (0.056モル、 H_2O 1モルに相当する)を250 cm^3 のトルエン中に懸濁させ、50 cm^3 のトリメチルアルミニウム(0.52モル)と混合しそして20℃で反応させる。

30時間の反応時間の後に約1モルのメタンが発生する。次いでこの溶液から固体の硫酸アルミニウムを濾去する。ストリッピングによるトルエンの除去によって19.7gのメチルアルミノキサンが得られる。収率は理論値の63%である。ベンゼン中での氷点降下法によって測定される平均分子量は1170である。 $(\text{Al}-\text{O})$ -単位の数

$$\begin{array}{c} | \\ \text{R} \end{array}$$
は20.2と算出される。

しかし平均オリゴマー度は約20である。

更に、アルミノキサンをメタロセンの添加前にアルミニウムトリアルキル、殊にアルミニウムトリメチルを水と1:1(mol/mol)の比で反応させることによって重合容器中で直接的に製造することも可能である。

本発明で用いる触媒は、エチレンのおよびエチレンと式 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 〔式中、Rは炭素原子数1~12、殊に炭素原子数1~6のアルキル基を意味する。〕で表される1-オレフィン、例えばプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-(1)、4-メチ

ルペンテン-(1)、オクテン-(1)との重合または共重合に用いる。特に1-オレフィンが1-ブテン、1-ヘキセンおよび4-メチル-ペンテン-1であるのが有利である。エチレンの割合は90~99モル%であり、モノマーの割合は1~10モル%である。

重合は公知の方法で懸濁状態でまたは気相で連続的にまたは不連続的に一段階または多段階で20~100℃、殊に70~90℃の温度において実施する。圧力は0.5~64barである。重合を工業的に興味の持たれる5~64barの圧力範囲で行うのが特に有利である。

この場合、遷移金属成分は1 dm^3 の溶剤あるいは1 dm^3 の反応器容積当たり遷移金属を基準として 10^{-3} ~ 10^{-7} モル、殊に 10^{-5} ~ 10^{-6} モル

(Ti、ZrまたはHf)の濃度で使用する。アルミノキサンは1 dm^3 の溶剤あるいは1 dm^3 の反応器容積当たりアルミニウムの含有を基準として 2×10^{-3} ~ 5×10^{-3} モル、殊に 2×10^{-3} ~ 3×10^{-3} モルの濃度で使用する。しかし原則として

更に高温度も可能である。

重合は気相中でまたはチグラー低圧法で慣用される不活性溶剤中で、例えば脂肪族-または脂環式炭化水素中で実施する。かかる溶剤の例にはブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンが挙げられる。更に、酸素、硫黄化合物および水分が注意深く除かれているベンジン留分あるいは水素化ジゼル油留分を利用してよい。トルエンも用いることができる。

驚くべきことに、本発明で用いる触媒が水素に非常に敏感に反応しそして水素が収率を低下させず、反対に向上させることが判った。それ故にポリエチレンワックスの分子量は、重合容器中に1~20容量%、殊に1~10容量%の少ない量で導入される水素によって制御される。

本発明のポリエチレンワックスは、約200~400 g/dm³の高密度の丸い粒子の形で生じる。これは、場合によっては溶剤を除きそして乾燥する。

入れ速度は早い為に、実際に共重合する量だけのモノマーを供給しなければならない。このことは経済的に有利である。

本発明のポリエチレンワックスはその狭い分子量分布の為に、公知のポリエチレンワックスよりも高い硬度を有しており、それ故に印刷インキの耐摩耗性および剪断強度を向上させるのにおよび塗料の表面特性を改善するのに特に好都合に通している。

実施例 1

150dm³の反応器に100dm³のジゼル油を最初に導入し、85℃の温度にする。1×10⁻²モルのビス(シクロペンタジエニル)-ジルコニウムジクロライドおよび、Al-硫酸塩法で得られた1.043モルのメチルアルミノキサンを攪拌下に導入する。次いで30分間に150Ndm³の水素を導入しそしてエチレンを7barの最終圧まで導入する。反応時間は4時間である。

収量: 11 kg
触媒収率(KY): 11 kg/mol Zr

ポリエチレンワックスは、約2,000~約10,000、殊に約3,000~約6,000の分子量を有する。分子量分布 M_w/M_n は極めて狭く、約2~10であり、その際硫酸アルミニウム法で得られるアルミノキサンを用いた場合にはその値は約2~5である。重合容器中でトリアルキルアルミニウムと水とから得られるアルミノキサンを用いた場合には M_w/M_n は約5~約10である。ワックスの粘度数は、20~60 cm²/g である。高い結晶度および狭い分子量分布の為にワックスの溶解範囲も同様に非常に狭く、ホモポリマーでは約129~131でそしてコポリマーでは約120~126℃である。ワックスは約0.93~約0.97、殊に0.940~0.960 g/cm³の密度を有し、高密度は250 g/dm³より一般に大きい。

本発明の方法では、用いる触媒が極めて水素に敏感である為に、ワックスを比較的到低いプロセス温度および非常に低い水素分圧で得ることができる。共重合の場合にはモノマーがランダムに主鎖中に組入れられる。この組

高密度: 330 g/dm³
粘度数: 32 cm²/g
 M_w/M_n : 3.8
融点(DSC): 129~131℃

実施例 2

0.345モルのメチルアルミノキサンだけを使用しそして200 Ndm³の水素を40分に渡って導入する点だけを変更して実施例1を繰り返す。るが、80 Ndm³(5barに相当する)の水素の替わりに40 Ndm³(2.5barに相当する)の水素を導入する。

収量: 16.4 kg
触媒収率(KY): 16.4 kg/mol Zr
高密度: 250 g/dm³
粘度数: 25 cm²/g
 M_w/M_n : 4
融点(DSC): 129~131℃

実施例 3

85℃で100 dm³のジゼル油を最初に導入する。攪拌しながら、1モルのH₂Oを含有する1.

043 モルのトリメチルアルミニウムを反応させる。この予備反応を15分間継続する。次いで 1 mmol のビス(シクロペンタジエニル)-ジルコニウムジクロライドを配量供給し、40分によって 200 Ndm³ の H₂ を導入する。その後7bar の最終圧までエチレンを導入する。

重合時間: 4時間
 収量: 13.6 kg
 嵩密度: 275 g/dm³
 粘度数: 40 cm²/g
 M_w / M_n: 6
 融点(DSC): 129~131 °C

実施例 4

実施例 3と同様に実施するが、5 % の水を含有するガス混合物を連続的に導入する。

収量: 19 kg
 触媒収率(KY): 19 kg/mmol Zr
 嵩密度: 175 g/dm³
 粘度数: 31 cm²/g
 M_w / M_n: 3.1

実施例 7

実施例 6と同様に実施するが、1600cm³ のブテンの添加下を実施する。

収量: 15.9 kg
 嵩密度: 312 g/dm³
 粘度数: 19 cm²/g
 M_w / M_n: 2.8
 融点(DSC): 124~125 °C

融点(DSC): 129~131 °C

実施例 5

実施例 4と同様に実施するが、1.5 mmol(Zr)しか用いない。

収量: 16.5 kg
 触媒収率(KY): 11.6 kg/mmol Zr
 嵩密度: 253 g/dm³
 粘度数: 35 cm²/g
 M_w / M_n: 6.2
 融点(DSC): 129~131 °C

実施例 6

実施例 4と同様に実施するが、0.345 モルだけのメチルアルミノキサン(Al - 硫酸塩法で製造) および10% のH₂を用いる。

収量: 16.5 kg
 触媒収率(KY): 17.8 kg/mmol Zr
 嵩密度: 285 g/dm³
 粘度数: 27 cm²/g
 M_w / M_n: 2.8
 融点(DSC): 129~131 °C

代理人 江 崎 光 好

代理人 江 崎 光 史